

**PARTIAL ENGLISH TRANSLATION of**  
**Japanese Patent Laid-Open No. Sho 60-72999**

2. CLAIMS

**1** A process for preparing a super-concentrated powder detergent characterized by neutralizing and mixing an unneutralized sulfonate and/or sulfide (hereinafter referred to as unneutralized material) with sodium carbonate in an amount of from 2 to 10 moles and water in an amount of from 1 to 10 moles, based on 1 mole of the unneutralized material, in a high shearing device, cooling the mixture to 40°C or less, pulverizing or disintegrating the cooled mixture together with a powdery zeolite and other detergent components, and granulating the mixture.

# Stage 1 Patent Family - "Complex"

CC	Document Number	KD	Publication Date
<input type="checkbox"/> JP	1702393	C	19921014
<input type="checkbox"/> JP	2007360	B	19900216
<input type="checkbox"/> JP	60072999	A	19850425

## Priorities and Applications

CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
JP	18354083	A	19830930
JP	18354083	A	19830930
JP	18354083	A	19830930

3 Publications found.

Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.

Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

Patent Family Information: This report displays the patent family information for the selected patent number.

The patent family information includes the patent number, country code, kind, and date of publication.

The patent family information also includes the application or priority number, kind, and date of application or priority.

The patent family information is displayed in the table above.

The patent family information is displayed in the table above.

The patent family information is displayed in the table above.

The patent family information is displayed in the table above.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-72999

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月25日

C 11 D 11/04

6660-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超濃縮粉末洗剤の製法

⑯ 特 願 昭58-183540

⑰ 出 願 昭58(1983)9月30日

⑱ 発 明 者	佐 々 嘉 正	和歌山市関戸3丁目6の35
⑱ 発 明 者	石 川 剛	和歌山市西浜1130
⑱ 発 明 者	小 林 三 喜 雄	和歌山市西浜1450
⑲ 出 願 人	花王石鹼株式会社	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
⑳ 代 理 人	弁理士 古 谷 馨	

# 明 細 書

## 1 発明の名称

超濃縮粉末洗剤の製法

## 2 特許請求の範囲

1 未中和のスルホン化物又は／及び硫酸化物(以下、未中和物という)を、該未中和物1モルに対し2～10モルの炭酸ナトリウム及び1～10モルの水分と共に強力剪断装置内で中和・混合し、40℃以下に冷却后、粉末状ゼオライト及びその他の洗剤配合物と共に粉砕ないしは溶解して造粒することを特徴とする超濃縮粉末洗剤の製造方法

2 中和・混合時に、ケイ酸ナトリウム、カルボキシル基及び(又は)ヒドロキシ基を含む高分子量の有機重合体等の洗剤配合物及び洗淨補助剤を加える特許請求の範囲第1項記載の方法

3 未中和物が平均炭素数10～16のアルキル基を有する直鎖又は分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸、平均炭素数10～18のアル

キル基を有するアルキル硫酸エステル又はアルケニル基を有し、1分子内に平均0.5～8モルのエチレンオキサイドあるいはエチレンオキサイドあるいはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド又はブチレンオキサイドとの混合アルキレンオキサイドを付加したアルケニルエーテル硫酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の方法

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、超濃縮粉末洗剤の製造方法に関し、更に詳しくは、高密度かつ高濃度に、アニオン系界面活性剤を含有する自由流動性に富んだ超濃縮粉末洗剤の製造方法に関する。

従来より、アニオン系界面活性剤をベースとした粉末洗剤はアニオン系界面活性剤水溶液に、ゼオライト、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、芒硝等の無機ビルダー、カルボキシル基及び(又は)ヒドロキシ基を含む高分子量の有機重合体等を含むスラリーを噴霧乾燥して製造されている。

噴霧乾燥法による場合、生産性が高く、製品中の成分分布が均一で、粒径も均一である等の利点を有しているが反面製品のかさ比重が低くなり、また多量の水を蒸発させるために多量のエネルギーを消費する等の欠点も有している。近年、省資源、省エネルギーが叫ばれると共に、洗剤の嵩高さが輸送面及び主婦の運搬の点でも問題となつてきた。

省エネルギーという面でみると、噴霧乾燥を経ないアニオン系界面活性剤を含有する洗剤の製法が幾つか提案されている。

例えば特公昭52-50962号公報には脂肪族を融点以上で含水粉末炭酸ソーダで中和する粉末重質洗剤の製造方法が開示されている。しかしこの方法は、加熱を必要とするほか、得られた洗剤の溶解性が不十分であり、石鹼ベースであるため洗浄力が劣る。また米国特許第3434974号明細書は、アルキルベンゼンスルホン酸を炭酸水素ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等で中和する方法を開示してい

る。

しかし、この方法では炭酸水素ナトリウムを使うことおよび比較的多量の水が含まれていることから得られる洗剤は棒状のものに限られていた。

また、米国特許第3597561号明細書にはトリポリリン酸ソーダをビルダーとして含む粉末を入れた回転するドラム内にアルキルベンゼンスルホン酸と水酸化ナトリウム濃厚液を噴霧する方法が開示されている。しかし、この方法ではビルダーとしてゼオライトを用いることができないという大きな欠点がある。

そこで、本発明者らは以上のような技術課題を踏まえた上で、高密度かつ高濃度にアニオン性界面活性剤を含有する、自由流動性に富んだ超微細粉末洗剤を省エネルギー的に得るべく、鋭意研究した結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、未中和のスルホン化物又は／及び硫酸化物（以下、未中和物という）を、該未中和物1モルに対し2～10モルの炭

酸ナトリウム及び1～10モルの水分と共に混練機等の強力剪断装置内で中和・混合し、40℃以下に冷却后、粉末状ゼオライト及びその他の洗剤配合物と共に粉砕ないしは解砕して造粒することを特徴とする超微細粉末洗剤の製造方法を提供するものである。

本発明に用いられる未中和のスルホン化物又は硫酸化物とは、平均炭素数10～16のアルキル基を有する直鎖又は分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸、平均炭素数10～18のアルキル基を有するアルキル硫酸エステル並びにアルケニル基を有し、1分子内に平均0.5～8モルのエチレンオキサイドあるいはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド又はブチレンオキサイドとの混合アルキレンオキサイドを付加したアルケニルエーテル硫酸エステルである。

本発明の実施に当つては直鎖又は分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸とアルキル硫酸エステルの併用系が製造コストと洗浄性を満足しつつ、後工程での破砕造粒性に優れたものが得られる

点で好ましい。又実施に当つては例えばアルキル硫酸ナトリウムとアルキルベンゼンスルホン酸未中和物の組合せの如き、一方が未中和物の組合せも使用し得る。

本発明に用いられる炭酸ナトリウムは、デンス灰（見掛け比重1.0）ないしライト灰（見掛け比重0.6）のいずれでも可能であるが、反応は炭酸ナトリウムの表面からおこることより、比表面積の大きなライト灰の方が反応性は良好である。また炭酸ナトリウムの粉砕品を用いることも可能であり、反応性もより良好となる。また本発明に用いられる炭酸ナトリウムとしては、無水物または1水和物を用いることができる。

未中和物1モルに対し、炭酸ナトリウムが2モル未満であると反応性にとぼしく反応に長時間かかり、後工程まで未中和のまま残る量が多く、製品の粉末物性等に悪影響を及ぼす。又炭酸ナトリウムが10モル以上では、反応性に対する効果は変わらず、経済的にも、また微細とい

う目的からも好ましくない。

水分は、中和時に加えられる他の成分及び炭酸ナトリウムの水分及び未中和物中の水分から導入される。又新たに水だけを加えることも可能である。

中和時に加えられる他の成分とは水酸化ナトリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム及びその水溶液、カルボキシル基及び（又は）ヒドロキシ基を含む高分子量の有機重合体及びその水溶液、ポリアルキレングリコール及びその水溶液、香料及びその水溶液、顔料及びその水溶液、糊料及びその水溶液等である。

これらの導入され得る成分中には、中和反応を促進させる効果のあるものがある。例えば、少量の水酸化ナトリウム水溶液及びケイ酸ナトリウム水溶液の添加は、中和反応を促進させ、また、アルカリ成分として未中和物との反応に寄与する。ケイ酸ナトリウムとしてはケイ酸の各種ナトリウム塩、例えばメタケイ酸ナトリウムおよびその種々の割合の水化物、オルトケイ

酸ナトリウムなどが使用でき、更に、水ガラスなども実用しうる。

また、カルボキシル基及び（又は）ヒドロキシ基を含む高分子量の有機重合体及び水溶液は洗剤成分として有効であり、通常分子量500～100,000のものが用いられる。これらの成分を中和・混合時に導入することによつて、洗剤として適度な硬さをもたせることができ、又後工程の破砕造粒に有効に作用する場合がある。カルボキシル基及び（又は）ヒドロキシ基を含む高分子量の有機重合体として適当な化合物としてはアクリル酸、ヒドロキシアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、アコン酸及びこれらに類するものの重合体及び共重合体、及びポリビニルアルコールがあげられる。又ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等があげられる。

本発明に於て未中和物に対して、1モル未満の水分では、中和反応が遅く、反応を完結させ

るためには、長時間の滞留時間が必要となり実用的でない。一方未中和物に対して10モル以上の水分の導入は、得られた中和物の粘着性、離点があると共に、後工程の破砕造粒がスムーズに行なえなくなるので不適当である。水分の量は好ましくは未中和物1モルに対して1～5モルである。

本発明に於て中和反応に用いられる装置は、混練機のような強力剪断装置であり、ホンダ・コンティニユアスニーダー（本田鉄工（株））、マルチパーパスコンティニユアスミキサー（BAKER PERKINS INC.）、KROニーダー（栗本鉄工（株））、ネスコニーダー（富士産業（株））等が挙げられる。上述の混練機は、いずれも未中和物と炭酸ナトリウムとの接触機会を増すような機構を有しており、連続でセルフクリーニング機構をもつという特徴がある。

これらの装置内での滞留時間は、通常、約1分位で十分である。中和反応はこれらのセルフクリーニング機構を有する装置内で開始される

が、反応物が装置から排出后、冷却され、粉砕工程に移されるまでに中和反応が完了していればよい。中和の程度はメチルオレンジ、メチルレッド等の指示薬を、あらかじめ、混合・中和時に加えておくことによつて調べることも出来る。

これらの混練機から排出される際の中和物の温度は40℃から100℃である。通常1段の混練機で処理する場合には、未中和物中の50%から80%が中和されている。中和反応は、主として炭酸ナトリウムの粒子表面を介して行なわれるため、出来るかぎり界面を更新することが重要となる。

混練機から排出される中和物は、流動層による冷却あるいはベルト式冷却機、攪拌冷却等によつて40℃以下まで冷却される。冷却時に中和反応は完結される。

冷却した中和物は、一旦、粗砕ないし塊状にする。その後、粉末状ゼオライト及びその他の洗剤配合物を加えて粉砕する。通常1,500μ

以下、速ましくは800 $\mu$ 以下に粉碎する。

粉碎機は、フイツミル(ボンカワミクロン(株))、バラブレックス(富士産業(株))、ロータリーカッターミル(奈良機械(株))等が適当である。粉碎後、篩を通して分散し、粗粒は再び粉末状ゼオライトと混合して、粉碎造粒する。粉碎造粒することにより、流動性に優れた洗剤粉末が得られる。粉末状ゼオライトの量は最終製品に配合される量により、決定され、通常10~40重量%である。

粉碎造粒された洗剤粉末に他の洗剤配合物と混合して洗剤組成物が得られる。他の洗剤配合物としては、非イオン界面活性剤、泡染安定化剤、緩衝剤、漂白剤、酵素、螢光染料及び香料が挙げられる。

混合はシュギ・ミキサー(Sohugi Mixer)、レディグミキサー(Lödig Mixer)、パターソン・ケーリーブレンダー(P-K Blender)等で行なえる。

混合して得られた造粒洗剤に、流動性、さら

さら性を与えるために、粉末状ゼオライト等の流動性改善の添加剤を加えることも可能である。

かくして得られた洗剤は、従来の噴霧乾燥により製造された粉末洗剤と同等の溶解速度を持ち、また固結に関する性状も従来品より良好であり、高いアニオン系活性剤含有量、高い見掛け密度とあわせて、使用に際しても極めてすぐれた性質をもつものであり、以上が「超濃縮洗剤」とよばれる所以である。

以下本発明を実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

FM-NRS-120型ネスコニーダー(富士産業(株))に以下の組成の原料を定量供給した。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(アルキル基の平均炭素数 $\bar{n}=12$ ) (炭素18.7, 水分0.7%, 遊離硫酸5%)	48 kg/Hr
アルキル硫酸エステル( $\bar{n}=12.5$ )	15 kg/Hr
無水ライト灰(東洋曹達(株)製)	60 kg/Hr
48%水酸化ナトリウム水溶液	4 kg/Hr

(ケイ酸ナトリウム水溶液(2号)  
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比=2.5) 5 kg/Hr

反応物は、約70℃でネスコニーダーから排出され、エクストルーダーにて練合して、約8mm角の大きさに成型后、流動床で50℃まで冷却して以下の組成物を得た。

LAB-Na(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩)	49.2	58.2
AS-Na(アルキル硫酸エステル塩)	14.4	11.2
炭酸ナトリウム	49.4	58.3
ケイ酸ナトリウム	2.5	1.9
未反応アルコール及び芒硝	4.0	5.1
水分	9.4	7.3

128.9kg/Hr 100%

ネスコニーダーでの平均滞留時間は、約2分であつた。また、アルキル硫酸エステルは公知の方法で硫酸化后、すぐに、本実施例の実験に用いられ、約40℃であつた。他の原料は常温に保たれている。この組成物80部に対して20部の粉末状ゼオライト(東洋曹達(株)製トヨ

ビルダー粉末品)を加えて混合し、ハンマーミルにより、1,000 $\mu$ 以下に粉碎した。かくして得られた洗剤粉末に、酵素、螢光染料、非イオン界面活性剤、香料を加えた。その後5%の粉末状ゼオライトを加えた。

混合はシュギ・ミキサーにて行なつた。得られた粉末洗剤は見掛け比重0.75g/ccであつた。得られた粉末洗剤について、洗淨力、泡安定性、溶解性、固結性等の評価を行なつた。

評価結果を表1に示すが市販洗剤(界面活性剤25重量%)と活性剤使用量ベースでの洗淨性能は同一であり、その他の粉末物性も同等であつた。

#### 実施例2

実施例1と同一の装置内に下記成分を別々に定量供給した。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	50 kg/Hr
アルキル硫酸エステル塩	24
無水ライト灰(東洋曹達(株)製)	50

無水メタケイ酸ナトリウム

10 kg/Hr

ポリエチレングリコール水溶液  
(平均分子量10,000,有効分70%,  
水分50%)

5 g

ネスコンーダーから約60℃で得られた上記組成物は冷却ベルト(サンドビック社製スチールベルト)上で約55℃まで冷却し、その後、上記反応物70部と粉末状ゼオライト10部を混合して、フィツミル(細川ミクロン(株)製)により、1,000μ以下となるまで粉砕した。粉砕後他の洗剤配合物を加えて造粒し、平均粒径約500μの流動性に富んだ洗剤粉末を得た。見掛け比重は0.78g/ccであつた。得られた粉末洗剤の評価結果を表1に示す。尚表1に於ける洗剤の評価方法は次の通りである。

## I) 洗浄力

J I B 法に従い、市販洗剤を基準としてシエツフェの一対比較法により測定した。

危険率5%で+優位

士同等

-劣る

## II) 起泡力

市販電気洗濯機に20ℓの水と水道水30ℓを注加し、洗剤20g(対照市販洗剤は40g)を添加し溶解する。木綿肌着1枚と人工油性よごれ(綿実油)とを入れ、強反転10分後の泡立ち状態を判定した。

## III) 溶解性

イオン交換水1ℓを10℃に保ちマグネチック・スタラーでゆるやかに攪拌しておき、洗剤1.35gを添加する。5分後、洗剤液を200メッシュの篩に通じ、篩上の残量を秤量した。

## IV) 固結性

防護剤を使用していない市販の洗剤用カートンに洗剤粉末を封入する。本発明品は22cm(W)×50.5cm(H)×6.5cm(D)の箱に2.6kgを、対照品は25.5×37.5×10の箱に2.6kgを封入した。50℃、80%RHに5週間静置後4mm×4mmの篩上に粉末をあげ、篩上に残った粉末重量A(kg)、通過した重量B(g)

を測定し、下式により通過率(C)を求めた。

$$C(\%) = \frac{B}{A+B} \times 100$$

表 1

	洗浄力	起泡力 (最大泡 高さcm)	溶解性 (%)	固結性 C(%)
実施例1	士	10	0.1	60
実施例2	士	10	0.1	59
市販洗剤	基準	10	0.8	58

昭 62. 8. 6 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和58年特許願第183540号(特開昭60-72999号, 昭和60年4月25日発行 公開特許公報60-730号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C11D 11/04		7144-4H

2. 特許請求の範囲

- 1 未中和のスルホン化物又は／及び硫酸化物(以下、未中和物という)を、該未中和物1モルに対し2～10モルの炭酸ナトリウム及び1～10モルの水分と共に強力剪断装置内で中和・混合し、40℃以下に冷却后、粉末状ゼオライト及びその他の洗剤配合物と共に粉碎ないしは解砕して造粒することを特徴とする超濃縮粉末洗剤の製法。
- 2 中和・混合時に、ケイ酸ナトリウム、カルボキシル基及び(又は)ヒドロキシ基を含む高分子量の有機重合体等の洗剤配合物及び洗浄補助剤を加える特許請求の範囲第1項記載の製法。
- 3 未中和物が平均炭素数10～16のアルキル基を有する直鎖又は分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸、平均炭素数10～18のアルキル基を有するアルキル硫酸エステル又はアルケニル基を有し、1分子内に平均0.5～8モルのエチレンオキシドあるいはエチレン

手 続 補 正 書 (自発)

昭和62年5月11日

特許庁長官 黒田明雄 殿

適

1. 事件の表示

特願昭58-183540号

2. 発明の名称

超濃縮粉末洗剤の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(091)花 王 株 式 会 社

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

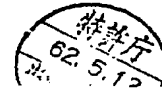
(6389)弁理士 古 谷 馨

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通り補正



オキシドとプロピレンオキシド又はブチレンオキシドとの混合アルキレンオキシドを付加したアルケニルエーテル硫酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の製法。